Jodosoacetate als Oxydationsmittel

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität zu Marburg-Lahn

vorgelegt von

Hans Beucker

aus Lüdenscheid

Marburg a. d. Lahn 1937

Buchdruckerei Franz Fischer, Marburg, am Kalbstor

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 9. Juli 1936
Berichterstatter: Professor Dr. *R. Criegee*
Mitberichterstatter: Professor Dr. *Meerwein*

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juli 1936

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner Mutter

A. Theoretischer Teil.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit sollte ein Beitrag zu der Frage sein, wie der Verlauf der Oxydation von organischen Verbindungen, in Bezug auf Reaktionsprodukte und Geschwindigkeit von der Wahl des verwendeten Oxydationsmittels abhängt. Zu diesem Zweck sollte die Oxydation zweier Stoffgruppen untersucht werden, deren Oxydation mit einem Oxydationsmittel, nämlich Bleitetracetat, bereits bekannt war.

Die erste dieser Reaktionen besteht in der Anlagerung von Acetoxylgruppen ($\cdot O \cdot CO \cdot CH_3$) an Doppelbindungen, die von *Dimroth* und *Schweizer*[1]) und später von *Criegee*[2]) untersucht worden sind. An dieser Addition interessierte im Sinne obiger Problemstellung hauptsächlich zweierlei:

1. Der sterische Verlauf der Reaktion bei cyclischen Verbindungen.

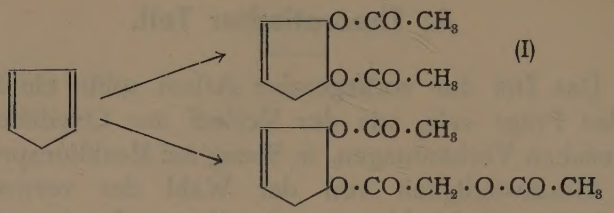
Die genannten Untersuchungen ergaben nämlich, dass die Addition der Acetoxylgruppen sowohl cis- wie transständig verlaufen kann, und dass der Verlauf vom Lösungsmittel und von der Konstitution der ungesättigten Verbindung abhängig ist, und zwar anscheinend in dem Sinne, dass die cis-Addition umso mehr begünstigt wird, je reaktionsfähiger sowohl die Doppelbindung wie das Lösungsmittel ist.

2. Die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung hatte aber noch in einer zweiten Richtung einen Einfluss auf die Art der entstehenden Reaktionsprodukte.

Bei ganz besonders aktiven Doppelbindungen entstanden nämlich neben den zu erwartenden Glykoldiacetaten (I) — grossenteils als Hauptprodukte — kompliziertere Stoffe,

1) B. 56, 1375 (1923).
2) A. 481, 263 (1930).

deren Konstitution im Sinne der Formel (II) aufgeklärt werden konnte.



Das Merkwürdige an diesen Glykolsäureestern (II) ist, dass sie formal als Substitutionsprodukte von (I) (Ersatz eines H-Atoms einer CH_3-Gruppe durch ein $\cdot O \cdot CO \cdot CH_3$-Rest) aufgefasst werden können, dass aber (I) niemals ein Zwischenprodukt von (II) sein kann, da (I) vollkommen beständig gegen Bleitetracetat ist. Die Ausbeuten an Glykolsäureestern (analog II) sanken vom Cyclopentadien über Cyclohexadien und Anethol zu Cyclohexen und Inden (bei denen überhaupt keine Glykolsäureester mehr auftreten), d. h. im gleichen Sinne wie die Reaktionsgeschwindigkeit mit Bleitetracetat abnahm.

Während die bisherigen Untersuchungen den Verlauf der Addition mit einem Oxydationsmittel behandelten, sollte in der vorliegenden Arbeit umgekehrt an einem Kohlenwasserstoff, nämlich Cyclopentadien, die Abhängigkeit des Oxydationsverlaufs vom Oxydationsmittel untersucht werden. Nicht veröffentlichte Versuche von *Criegee* und *Rudolph* hatten bereits gezeigt, dass Mangani- und Cobaltiacetat zwar, genau wie Bleitetracetat, zwei Acetat-Reste an Doppelbindungen addieren können, dass aber (wenigstens bei Cyclohexadien und Anethol) keine Glykolsäureester daneben gebildet werden.

Um eine grössere Auswahl an Oxydationsmitteln zu haben, fanden in der vorliegenden Arbeit organische Oxydationsmittel Anwendung, bei denen durch Einführung von Substituenten viel grössere Variationsmöglichkeiten

bestehen, als es bei den wenigen zur Verfügung stehenden geeigneten Metallen möglich ist. Angeregt durch die Untersuchungen von *Dimroth* und *Bockemüller*[3]), die zur Fluoraddition an Doppelbindungen ausser Bleitetrafluorid die aromatischen Jodidfluoride (RJF_2) benutzten, wurde die Klasse der Jodosoacetate ($R \cdot J(OCOCH_3)_2$) als Oxydationsmittel gewählt.

Während Jodosobenzol[4]), Jodidchlorid[5]) und Jodidfluorid[3]) bereits in einigen Fällen als Oxydationsmittel Anwendung fanden, war über die karbonsauren Jodososalze als Oxydationsmittel bis zu Beginn dieser Arbeit noch nichts bekannt. Erst vor wenigen Monaten erschien ein Vortragsreferat von *S. Skraup*[6]), in welchem über die Oxydation von Olefinen und α-Diolen mit Jodosobenzoaten berichtet wurde. Auf diese Arbeit, deren Inhalt sich zum Teil mit der vorliegenden Arbeit deckt, wird später noch eingegangen werden.

Es war zu erwarten, dass die Oxydationswirkung der Jodosoacetate von ihrem Oxydationspotential abhängen würde. Versuche zur Messung solcher Potentiale wurden nicht unternommen; einmal weil eine definierte und reproduzierbare Einstellung von solchen an den Elektroden nicht zu erwarten war, andererseits weil keine Farbstoffe von so hohem Potential, die sich mit ihnen ins Gleichgewicht setzen würden, bekannt sind. Es wurde lediglich festgestellt, dass von allen untersuchten Jodosoacetaten sowohl Manganound Cobalto- zu Mangani- und Cobalti-Acetat, als auch Bromwasserstoff zu Brom oxydiert wurden. Um aber trotzdem einen Anhaltspunkt über die Reihenfolge der Oxydationsstärke der verwendeten Oxydationsmittel zu gewinnen, wurde die Arbeitshypothese aufgestellt, dass die Geschwindigkeit

3) B. 64, 516, 522 (1931).

4) B. 36, 218 (1903).

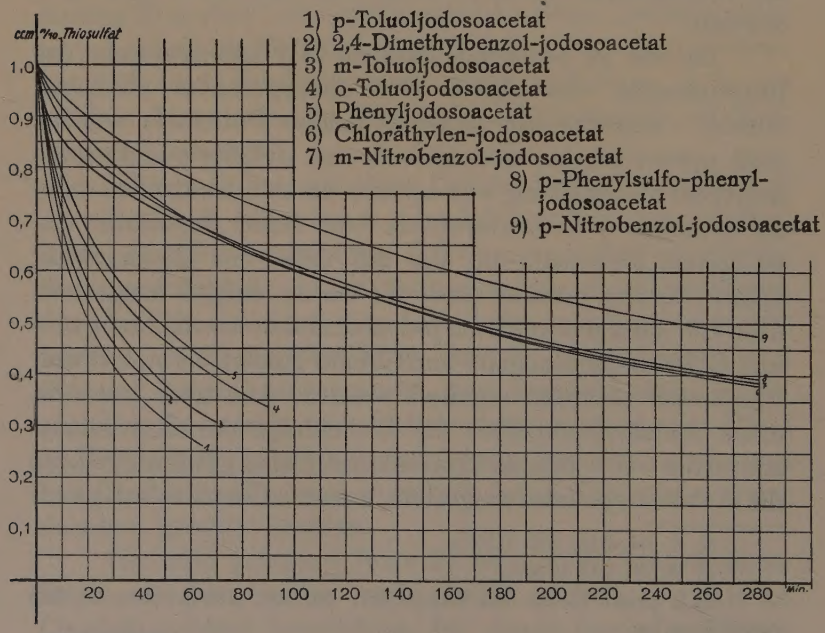
5) J. prakt. Chem. 33, 156 (1886); 59, 201 (1899). Ber. 26, 305 (1893) u. a. m.

6) Z. a. Ch. 49, 25 (1936).

der Acetoxyladdition an Doppelbindungen mit dem Potential der verwendeten Acetate parallel ginge. Eine Hypothese, die besonders nach den Arbeiten von *Dimroth*[7]), über Oxydationen mit „dynamisch homologen" Oxydationsmitteln, erlaubt schien.

Diese Geschwindigkeitsmessungen wurden nicht am Cyclopentadien selbst ausgeführt, weil durch dessen Flüchtigkeit und Polymerisationsbestreben keine exakten Werte zu erwarten waren, sondern am Beispiel des Anethols. Als Jodosoacetate wurden ausser Phenyljodosoacetat hauptsächlich dessen Nitro- und Methylderivate, ausserdem ein Benzolsulfoderivat sowie das aliphatische Chloräthylen-jodosoacetat verwendet. Gemessen wurde in Eisessiglösung bei 20°; die dabei erhaltenen Werte zeigt Figur I.

Figur I. Jodosoacetate und Anethol.



7) Z. a. Ch. 46, 571 (1933).

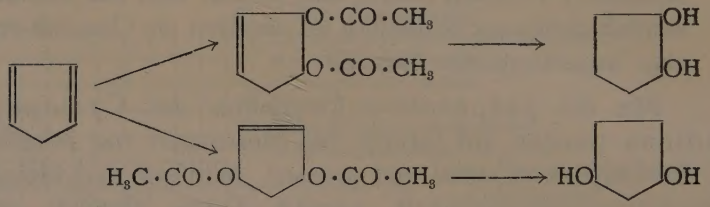
Daraus ergibt sich folgendes:

1. Die Geschwindigkeit wird durch die Art des verwendeten Jodosoacetates stark beeinflusst.
2. Die positivierenden Methylgruppen erhöhen, die negativierenden Nitro- und Sulfogruppen vermindern gegenüber dem unsubstituierten Phenyljodosoacetat die Geschwindigkeit. Das Chloräthylenjodosoacetat schliesst sich den Nitro- und Sulfoderivaten an. Im Sinne obiger Arbeitshypothese müsste also den Tolyl- und Xylyljodosoacetaten ein hohes, den Nitro-phenyl-jodosoacetaten ein niedriges Oxydationspotential zukommen.
3. Der Einfluss von metaständigen Substituenten ist geringer als der der paraständigen.
4. Die nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen berechneten Konstanten sinken durchweg im Laufe der Reaktion; vielleicht beruht dies darauf, dass das Anethol sterisch nicht ganz einheitlich ist, sondern ein Gemisch von cis-, trans-Isomeren darstellt.

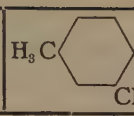
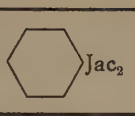
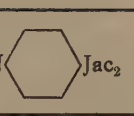
Für die präparative Oxydation des Cyclopentadiens wurden auf Grund der Messungen von Anethol je ein Oxydationsmittel mit grosser, mittlerer und kleiner Oxydationsgeschwindigkeit, nämlich Xylyl-, Phenyl- und p-Nitrophenyljodosoacetat herausgegriffen. Die Oxydationen wurden in der früher von *Criegee*[2]) beschriebenen Weise in Eisessiglösung bei ca. 30° durchgeführt. Dabei zeigten sich schon qualitativ dieselben Geschwindigkeitsunterschiede wie bei der Oxydation des Anethols. In keinem Falle konnten in den Reaktionsprodukten Glykolsäureester nachgewiesen werden, obwohl in der absolut äthylalkoholischen Kalilauge ein sehr empfindliches Reagens auf solche Körper vorliegt. Vielmehr entstand als einzig definiertes Reaktionsprodukt in etwa 75% Ausbeute ein Gemisch von Cyclopentendiol-diacetaten; durch Verseifung und katalytische Hydrierung bildete sich daraus ein Cyclopenandiolgemisch, dessen Zusammensetzung jeweils durch

„kinetische Analyse" mit Bleitetracetat ermittelt wurde. Nicht veröffentlichte Messungen der Oxydationsgeschwindigkeit von cis- und trans-Cyclopentan 1,2-Diol mit Bleitetracetat von *Criegee* hatten nämlich ergeben, dass die trans-Verbindung bei 20° mit einer Konstanten $k = 12{,}0$, die cis-Verbindung dagegen mindestens tausend mal schneller reagiert, sodass man aus einer Zeit-Umsatz-Kurve eines Diolgemisches die Konzentration der Bestandteile ohne weiteres ermitteln kann.

Bei dieser kinetischen Analyse zeigte sich überraschender Weise, dass in allen drei Fällen die Summe an cis- und trans-1,2-Diol nur ungefähr die Hälfte der gesamten Diolausbeute ausmachte. Die andere Hälfte bestand aus Diolen, die nicht mit Bleitetracetat in Reaktion traten und daher vermutlich die isomeren 1,3-Diole waren.



Diese konnten nur so entstanden sein, dass die Addition der Acetoxyl-Gruppen an Cyclopentadien nicht, wie ursprünglich angenommen, als reine 1,2-Anlagerung, sondern als gemischte 1,2- und 1,4-Addition verlaufen war. Um diesen Schluss sicher zu stellen, wurde das 1,3-Diol aus dem Gemisch, nach oxydativer Zerstörung des 1,2-Diols, isoliert. Seine Konstitution folgt, ausser aus seiner Beständigkeit gegenüber Bleitetracetat, daraus, dass bei seiner Oxydation mit Salpetersäure glatt Bernsteinsäure entsteht. Es stellt ebenfalls ein Gemisch von cis-, trans-Isomeren dar, da es bei der Behandlung mit Phenylisocyanat ein Gemisch zweier Urethane von den Smp. 173° und 143° ergab (siehe Anmerkung).

			
1,2-Addition	60%	49%	43% bezieht sich auf die isolierten Mengen Diol
1,4-Addition	40%	51%	57%
von der 1,2-			
cis-Addition	53%	59%	41%
trans-Addition	47%	41%	59%

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte tatsächlich von der Art des verwendeten Oxydationsmittels abhängig. Die Zahlen besagen, dass mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit (und damit wahrscheinlich mit steigendem Potential des Oxydationsmittels) sowohl das Verhältnis 1,2- zu 1,4-, wie das von cis- zu trans-Anlagerung zunimmt, wobei allerdings für den letzteren Fall die Zahlen mit Xylyljodosoacetat herausfallen. Sehr gross sind die Unterschiede mit den verwendeten Oxydationsmitteln nicht und es fragt sich daher, ob ein theoretischer Zusammenhang mit den Ergebnissen der *Ott*schen Arbeiten[8]) vorhanden ist, die ebenfalls auf ein Parallelgehen von Additionsgeschwindigkeit und sterischem Verlauf der Addition hindeuten. Zur weiteren Klärung wäre die Untersuchung von Jodosoacetaten mit noch extremeren Geschwindigkeiten erwünscht; ausserdem bleibt noch der Zusammenhang zwischen Oxydationsverlauf und Lösungsmittel zu klären.

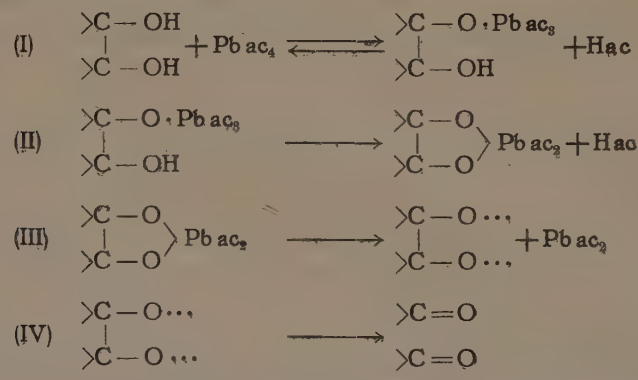
---

8) Ber. 60, 624 (1927); Ber. 67, 1669 (1934).

Anmerkung: Nach diesen Befunden erscheint es notwendig, die Oxydation von Cyclopentadien mit Blei-4-Salzen (A. 481, 263 [1930]) zu wiederholen und die Reaktionsprodukte auf das Vorhandensein von Derivaten des 1,3-Diols zu untersuchen.

ac = O·CO·CH_3.

Als zweite Reaktion wurde die sogenannte „Glykolspaltung", und zwar ebenfalls unter der Einwirkung von Jodosoacetaten, untersucht. Hier waren im Gegensatz zur Oxydation von Cyclopentadien keine verschiedenen Reaktionsprodukte zu erwarten, vielmehr interessierte nur die Frage, wie die Reaktionsgeschwindigkeit von der Art des Oxydationsmittels abhängt. Die Abhängigkeit von der Konstitution und Konfiguration des Diols bei Verwendung von Bleitetracetat als Oxydationsmittel wurde bereits von *Criegee, Kraft* und *Rank*[9]) untersucht und hatte im Zusammenhang mit späteren theoretischen Überlegungen[10]) zu folgendem Reaktionsmechanismus geführt:



Auch für die Glykolspaltung mit Überjodsäure nach *Malaprade*[11]) wurde ein ähnlicher Mechanismus[12]) wahrscheinlich gemacht.

Zu einer systematischen Untersuchung über den Einfluss des Oxydationsmittels über den Verlauf der Glykolspaltung war aber weder die Überjodsäure, noch das von

9) A. 507, 159 (1933). Bereits in dieser Arbeit wurde auf S. 162 erwähnt, dass Jodosoacetate zur Glykolspaltung befähigt sind.

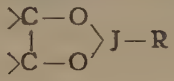
10) B. 68, 665 (1935).

11) Bull. 43, 683 (1928).

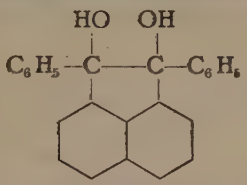
12) Sitz.-Ber. Ges. Beförd. gesamt. Naturwiss. Marburg 69, 25 (1934); (C. 1934 II, 2515).

Criegee und *Rudolph* untersuchte Mangani- und Cobaltiacetat geeignet, da die genannten Oxydationsmittel in ihrem chemischen Charakter viel zu verschieden sind.

Zunächst wurde festgestellt, dass die Oxydation mit Jodosoacetaten über cyclische Zwischenprodukte, etwa von der Formel:



verlaufen muss. Denn die Oxydation des als Beispiel untersuchten cis-Diphenyl-acenaphthen-diols



durch Phenyljodosoacetat verläuft etwa 100mal schneller, als die des trans-Diols. Die Untersuchung über den Einfluss des Oxydationsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde am Beispiel des Isohydrobenzoins durchgeführt, einmal wegen der leichten Zugänglichkeit dieses Diols, andererseits weil die Geschwindigkeiten, mit denen das Diol gespalten wird, in einem bequem messbaren Bereich liegen. Tabelle II zeigt eine Übersicht der in Eisessig bei 20° gefundenen Geschwindigkeitskonstanten, die, nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen ausgerechnet, eine vorzügliche Konstanz zeigten.

Tabelle II.

Jodosoacetat	k_{20} (Isohydrobenzoin)
m-Nitrojodbenzol	2,57
p-Nitrojodbenzol	2,51
Chlorjodäthylen	1,73
Jodbenzol	0,28
m-Jodtoluol	0,237
p-Jodtoluol	0,224
o-Jodtoluol	0,172
p-Jod-m-Xylol	0,132

Die Tabelle zeigt, dass auch hier die Oxydationsgeschwindigkeit stark von der Konstitution des Oxydationsmittels abhängt. Bemerkenswerterweise ist aber der Einfluss der Substituenten auf die Geschwindigkeit fast genau umgekehrt, wie bei der Anethol-Oxydation, denn Nitrogruppen erhöhen, Methylgruppen erniedrigen die Reaktionsgeschwindigkeit. Ein Vergleich der Halbwertszeiten der unter gleichen Bedingungen gemessenen Oxydations-Geschwindigkeiten von Anethol einerseits und Isohydrobenzoin andererseits in Tabelle III zeigt diese Gesetzmässigkeit.

Tabelle III.

Halbwertszeiten $t = 20^0$ $a = b = 0{,}05$.

Jodosoacetat	Anethol min.	Isohydrobenzoin min.
p-Jodtoluol	20	88
p-Jod-m-xylol	26	148
m-Jodtoluol	28	84
o-Jodtoluol	41,6	117
Jodbenzol	47	71
Chlorjodäthylen	164	11,5
m-Nitrojodbenzol	166	7,8
p-Phenylsulfojodbenzol	170,5	—
p-Nitrojodbenzol	255	8

Lediglich diejenigen Jodosoacetate, die in ortho-Stellung zum Jod einen Substituenten enthalten, fallen bei der Glykolspaltung aus dem Rahmen der übrigen Oxydationsmittel heraus, was vielleicht auf eine Art sterische Hinderung hindeutet.

Für die Geschwindigkeit der Glykolspaltung ist also offenbar nicht das Potential, sondern eine andere Eigenschaft des Oxydationsmittels verantwortlich. Diese andere Eigenschaft ist wahrscheinlich die Basenstärke der den Jodosoacetaten zu Grunde liegenden Jodosobasen. Aus Analogiegründen ist nämlich zu erwarten, dass Nitrogruppen die Basizität einer Jodosobase schwächen, Methylgruppen

sie verstärken. Es wäre also das stärkste Oxydationsmittel in dieser Gruppe die schwächste Base und umgekehrt. Dass die Glykolspaltung mit Jodosoacetaten umso schneller verläuft, je schwächer die ihr zu Grunde liegende Base ist, ist verständlich, wenn der Mechanismus der Reaktion ähnlich wie bei Bleitetracetat ist; denn die Teilreaktionen I und II auf Seite 12 stellen ihrem Wesen nach Alkoholysen dar, und eine Alkoholyse muss genau wie eine Hydrolyse umso vollständiger sein, je schwächer in dem als Salz aufgefassten Oxydationsmittel der basische Bestandteil ist.

Interessanterweise kehrt sich die Reihenfolge der Oxydationsmittel in Bezug auf die Oxydationsgeschwindigkeit wieder um, wenn statt eines Diols Oxalsäure mit Jodosoacetaten oxydiert wird.

Tabelle IV.

Jodosoacetate	k_{20} (Oxalsäure)
p-Nitrojodbenzol	2,45
Jodbenzol	7,33
p-Jod-m-Xylol	15,2

Tabelle IV zeigt, dass hier genau wie bei der Anetholoxydation Methylgruppen beschleunigen, Nitrogruppen verzögern. Das braucht nicht unbedingt dafür zu sprechen, dass hier wie bei Anethol das Oxydationspotential die Geschwindigkeit bestimmt, sondern ist auch hier mit einem der Glykolspaltung ähnlichen Mechanismus zu deuten. Fasst man nämlich die Jodosoacetate in dem Lösungsmittel Eisessig als Basen auf, so bekommen die beiden Teilgleichungen I und II für die Oxydation der Oxalsäure den Charakter von Neutralisationsreaktionen, und Neutralisationen verlaufen natürlich umso vollständiger, je stärker bei gleicher Säure die verwendete Base ist. Vielleicht lässt sich auch durch Messung der m-Tolyl- und Nitrophenyl-Jodderivate mit Oxalsäure eine gewisse Klärung schaffen; denn es hat sich gezeigt, dass die Geschwindigkeit der Anethol-Oxy-

dation stark und gesetzmässig auch von der Stellung der Substituenten im Benzolkern abhängig ist, dagegen bei der Glykolspaltung die Stellung der Substituenten auf die Geschwindigkeit der Reaktion kaum einen Einfluss ausübt.

Dass aber trotzdem im einzelnen Unterschiede im Mechanismus der Glykolspaltung mit Bleitetracetat einerseits und Jodosoacetat andererseits bestehen, zeigten die Messungen der Oxydationsgeschwindigkeiten in anderen Lösungsmitteln. Während die Oxydation eines Glykols mit Bleitetracetat, etwa in Benzollösung, über 1000mal schneller als in Eisessiglösung verläuft, tritt bei den Jodosoacetaten durch die Änderung des Lösungsmittels nur eine viel geringere Beschleunigung ein. Daraus folgt, dass im letzteren Fall die Gleichung I kein momentan einstellbares Gleichgewicht ausdrücken kann; denn sonst müsste die entstehende Essigsäure genau so stark hemmend auf die Gesamtreaktion wirken, wie bei Bleitetracetat. Vielleicht hängt das damit zusammen, dass die Jodosoacetate weniger Salzcharakter haben als Bleitetracetat, was zur Folge hat, dass ihre Hydrolyse eine Zeitreaktion ist.

Auch der Einfluss des Säurerestes der Jodososalze auf die Geschwindigkeit der Glykolspaltung lässt sich noch nicht befriedigend deuten. Man hätte erwarten sollen, dass die als Vorstufe zur Spaltung notwendige Alkoholyse umso mehr zurückgedrängt würde, dass also die Reaktion umso langsamer verliefe, je stärker der saure Bestandteil wäre. Damit schien im Einklang zu stehen, dass die Jodidchloride überhaupt keine Einwirkung auf Glykole zeigten, während andererseits das freie Jodosobenzol auch in indifferenten Lösungsmitteln wie die Acetate reagierte. Als aber bei der Oxydation des Isohydrobenzoins durch Phenyljodosoacetat in Benzollösung der Essigsäurerest durch die Reste der Mono-, Di- und Trichloressigsäure ersetzt wurden, ergaben sich die folgenden Geschwindigkeitskonstanten (Tab. V), die keinen Zusammenhang mit der Stärke der verwendeten Säure zeigten.

Tabelle V.

Oxydationsmittel	k_{20} (Isohydrobenzoin)
Phenyljodoso-acetat	1,98
Phenyljodoso-monochloracetat	9,4
Phenyljodoso-dichloracetat	10,6
Phenyljodoso-trichloracetat	8,3

Wenn auch die vorliegenden Versuche keine restlose Aufklärung der Glykolspaltung mit den Jodososalzen bringen, so genügen sie doch, um den Ansichten in der erwähnten *Skraup*schen Arbeit[6]) entgegen zu treten:

1. Von einer „strengen Verschiedenheit" der Wirkung der Jodososalze und des Bleitetracetats auf Olefine kann keine Rede sein; soweit im einzelnen Unterschiede auftreten, lassen sie sich mit den verschiedenen Potentialen der Oxydationsmittel befriedigend deuten.
2. Es möge dahingestellt sein, ob die Addition der Acetoxylgruppen an Olefine tatsächlich über freie Acetoxylradikale hinweg verläuft. Aber selbst wenn dies der Fall sein sollte, so kann doch niemals die Glykolspaltung mit Jodosoacetaten auf diesem Wege verlaufen. Denn in diesem Falle müsste der Einfluss der Substituenten in der Jodosokomponente auf die Geschwindigkeit beider Reaktionsgruppen im gleichen Sinne sich äussern.
3. Der Unterschied der Geschwindigkeit, mit der cis- und trans-Diphenyl-acenaphthendiol durch Phenyljodosoacetat gespalten werden, ist bei Annahme freier Radikale als Dehydrierungsmittel vollkommen unverständlich, verlangt vielmehr das Auftreten der schon erwähnten cyclischen Zwischenprodukte.

B. Praktischer Teil.

Darstellung der Jodosoacetate.

Die Jodosoacetate wurden in allen Fällen — mit Ausnahme des Jodazobenzols — in Anlehnung an die Angaben von C. *Willgerodt*[13]) dargestellt. Die übrigen versuchten Darstellungsweisen für Jodosoacetate führten nicht zum Ziel oder boten keine Vorteile. Die Reinheit der Jodosoacetate konnte leicht durch jodometrische Titration ermittelt werden.

Phenyljodosoacetat[14]).

50 g Jodbenzol wurden in 100 g Chloroform und 50 g Ligroin K. P. 60—70° gelöst und unter Eiskühlung Chlor eingeleitet. Das Jodiddichlorid schied sich hierbei mit einer Ausbeute von 98% aus. Mit Ligroin wurde nachgewaschen und an der Luft auf Filtrierpapier getrocknet. Das Jodiddichlorid wurde im Mörser mit wenig 10% Natronlauge angeteigt, dann mit einem Überschuss an Natronlauge gut verrieben und über Nacht stehen gelassen. Die gut ausgeprägten Kristalle des Jodiddichlorids gingen nach wenigen Minuten in eine amorphe Masse über. Dann wurde abgesaugt, der Niederschlag mit Wasser nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Das trockene Jodosobenzol wurde in schwach erwärmtem Eisessig aufgelöst. Beim Erkalten schied sich ein Teil des Phenyljodosoacetates schon aus. Die Mutterlauge wurde im evakuierten Schwefelsäure-Exsiccator verdunstet. Aus Benzol umkristallisiert.

Derbe Kristalle vom Zers. P. 156°.

0,0643 g Subst. verbrauchen 3,99 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

$C_{10}H_{11}O_4J$ Mol. Gew.: Ber. 322,016
Gef. 322,05

13) C. *Willgerodt*, Die organ. Verbindungen mit mehrwertigem Jod. Verlag F. Enke, Stuttgart 1914.

14) B. 25, 3498 (1892).

4,1 g Jodbenzol und 3,3 g Natriumacetat (wasserfrei, aus Eisessig umkristallisiert) wurden in 10 ccm Eisessig gelöst. Dann wurde Chlor eingeleitet. Phenyljodosoacetat konnte hierbei nicht erhalten werden.

5,5 g Phenyljodidchlorid wurden unter schwachem Erwärmen in der eben nötigen Menge Eisessig gelöst, dann wurden 6,5 g wasserfreies Bleidiacetat, ebenfalls in Eisessig gelöst, hinzugegeben. Vom ausfallenden Bleichlorid wurde abfiltriert, aus dem Filtrat schied sich beim Eindunsten Phenyljodosoacetat neben Bleisalzen aus.

1,3-Dimethylbenzol-4-jodosoacetat.

1,3-Dimethyl-4-jodbenzol wurde durch Diazotieren von Xylidin und Umsetzung des Diazoniumsalzes mit Kaliumjodid hergestellt.

In Abänderung der Vorschrift nach *Willgerodt*[15]) wurden 98 g Jodxylol in 75 g Chloroform und 100 g Ligroin K.P. 60—70° gelöst. Unter Eiskühlung wurde Chlor eingeleitet. Das Jodidchlorid fiel mit einer Ausbeute von 126 g gleich 97 % in kurzen, gelben Kristallnadeln aus. Es wurde mit Ligroin gewaschen und auf Filtrierpapier an der Luft getrocknet.

126 g des so erhaltenen Jodidchlorids wurden mit 50 g Natronlauge in 200 g Wasser im Mörser gut verrieben, über Nacht stehen gelassen, dann noch drei Stunden auf der Maschine geschüttelt. Danach abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Das Jodosoxylol wurde in schwach erwärmtem Eisessig gelöst. Nach dem Erkalten kristallisierte das Acetat reichlich aus. Die Mutterlauge wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure eingedunstet. Das Acetat konnte durch Behandeln mit Aether gereinigt werden. Zers. P. 128°.

0,0782 g Subst. verbrauchen 4,465 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

$C_{12}H_{15}O_4J$ Mol. Gew.: Ber. 350,05 Gef. 350,28.

15) B. 27, 591 (1894).

o-, m-, p-Toluoljodosoacetat.

Die drei Jodtoluole wurden durch Diazotierung der entsprechenden Toluidine und Behandlung der Diazoniumlösungen mit Kaliumjodid gewonnen.

Die drei Jodtoluole wurden nach den Angaben von *Willgerodt*[16]) über die Jodiddichloride und Jodosotoluole hergestellt. Durch fraktionierte Kristallisation konnten die Toluoljodosoacetate gereinigt werden. Die Substanz wurde in Benzol gelöst, dann wurden wenige Tropfen Ligroin hinzugesetzt, von den ausfallenden Verunreinigungen abfiltriert, dann bis zur Kristallbildung weiter Ligroin K.P. 70—80° hinzugefügt.

o-Toluoljodosoacetat Zers.P. 145° (in der Literatur noch nicht angegeben).

0,0608 g Subst. verbrauchen 3,619 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

$C_{11}H_{13}O_4J$ Mol. Gew.: Ber. 336,03
Gef. 336,1.

m-Toluoljodosoacetat Zers.P. 148°.

0,0751 g Subst. verbrauchen 4,469 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

$C_{11}H_{13}O_4J$ Mol. Gew.: Ber. 336,03
Gef. 336,1.

p-Toluoljodosoacetat Zers.P. 109° (in der Literatur noch nicht angegeben).

0,06815 g Subst. verbrauchen 4,056 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

$C_{11}H_{13}O_4J$ Mol. Gew.: Ber. 336,03
Gef. 336,05.

p- und m-Nitrobenzoljodosoacetat[17]).

Die beiden Nitrojodbenzole wurden aus den entsprechenden Nitranilinen durch Behandlung der Diazoniumlösung mit Kaliumjodid hergestellt.

---

16) B. 26, 358 (1893); B. 34, 2632 (1901).

17) Journ. f. prakt. Ch. 33, 160 (1886); B. 26, 1311 (1893).

Da sich p-Nitrojodbenzol schlecht in kaltem Chloroform löst, wurde eine heiss gesättigte Lösung davon hergestellt, dann Chlor eingeleitet. Die Lösung kühlte sich allmählich ab. Zum Schluss wurde noch mit Eiswasser gekühlt und nach und nach Ligroin K.P. 70—80° zugegeben. Auf diese Weise konnte das Jodiddchlorid in kurzen, gelben Prismen mit fast quantitativer Ausbeute erhalten werden. Es wurde abgenutscht, mit Ligroin gewaschen und auf Filtrierpapier getrocknet. Das p-Nitrobenzoljodiddchlorid wurde mit überschüssiger 10% Natronlauge behandelt; dabei schied sich das Nitrojodosobenzol als eigelbe Masse ab. Nach dem Trocknen auf Ton wurde es mit Chloroform extrahiert.

Die Base wurde in wenig kaltem Eisessig aufgelöst, dann die 8fache Menge an Aether hinzugefügt und über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Am anderen Morgen hatte sich das p-Nitrobenzoljodosoacetat in schönen grossen Kristallen abgeschieden. Zers. P. 125°.

0,0843 g Subst. verbrauchen 4,597 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

$C_{10}H_{10}O_6NJ$ Mol. Gew.: Ber. 367,02
Gef. 366,8.

Das m-Nitrobenzoljodosoacetat wurde nach den Angaben von *Willgerodt* dargestellt. Gereinigt wurde es mit Benzol-Ligroin, wie bei den Toluoljodosoacetaten. Zers. P. 153°; 150°.

0,0997 g Subst. verbrauchen 5,436 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

$C_{10}H_{10}O_6NJ$ Mol. Gew.: Ber. 367,02
Gef. 367,5.

Phenylsulfon-phenyljodosoacetat.

Es wurde nach den Angaben von *Willgerodt*[18]) hergestellt.

Nach Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin lag der Zersetzungspunkt bei 159° (*Willgerodt* 195°).

---

18) Journ. pr. Ch. 85, 196 (1912).

0,0720 g Subst. verbrauchen 3,110 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

$C_{16}H_{15}O_6SJ$ Mol. Gew.: Ber. 462,1
Gef. 463,0.

p-Azobenzoljodosoacetat.

p-Jodazobenzol wurde auf Grund der Arbeiten von *Pertsch* und *Heubach*[19]) in der Weise dargestellt, dass Amino-azobenzol diazotiert und die Diazoniumlösung mit Kaliumjodid umgesetzt wurde.

5 g p-Jodazobenzol wurde in 30 ccm Chloroform und 60 ccm Eisessig gelöst und unter Eis-Kochsalzkühlung Chlor eingeleitet. Das Jodiddichlorid fiel aus. Dieses wurde in Anlehnung an die Arbeiten von *Ortoleva*[20]) in Pyridin gelöst und mit Wasser versetzt. Dabei schied sich die Jodosobase aus. Weiterverarbeitung wie üblich. Das Acetat bildet wohlausgebildete, rubinrote Kristalle, die bei 165° sich zersetzen.

Chlor-äthylenjodosoacetat.

Dieses Acetat wurde nach den Angaben von *Thiele*[21]) dargestellt. Bei der Chlorierung von Chlorjodäthylen vermeide man zu langes Einleiten von Chlor, da hierbei das gebildete Jodiddichlorid sich wieder zersetzt. Zers. P. des Acetats: 96°.

0,0744 g Subst. verbrauchen 4,857 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

$C_6H_8O_4ClJ$ Mol. Gew.: Ber.: 306,45
Gef.: 306,36.

Versuche zur Darstellung des Resorcindimethyläther-4-Jodosoacetates.

4-Jodresorcindimethyläther wurde nach *Kaufmann*[22]) aus Resorcindimethyläther mit Jod und Quecksilberoxyd dargestellt.

19) A. 303, 330 (1898).
20) C. 1900 I, 723; Gazz. chim. ital. 30 II, 7.
21) A. 369, 135 (1909).
22) B. 45, 2334 (1929).

1 g Jodresorcindimethyläther wurde in 5 g Ligroin K.P. 100—150° gelöst, dann unter Eis-Kochsalzkühlung Chlor eingeleitet. Zuerst schied sich wahrscheinlich das Jodidchlorid aus, das sich aber sofort wieder zersetzte. Auch durch Änderung des Lösungsmittels, Eisessig und Chloroform, konnte das Jodidchlorid nicht erhalten werden.

Phenyljodoso-monochloracetat.

11,5 g Jodosobenzol wurden mit 10 g Monochloressigsäure eine halbe Stunde lang im Mörser verrieben. Das schwach gelb gefärbte Jodosobenzol ging in kurzer Zeit in eine weisse Substanz über, die durch das entstehende Wasser pastenartig war. Dann wurde auf Ton getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Es schieden sich farblose Kristallnadeln aus. Ausbeute 12 g = 65%. Zers.P. 116°.

0,0970 g Subst. verbrauchen 4,951 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

$C_{10}H_9O_4Cl_2J$ Mol.Gew.: Ber. 390,9
Gef. 391,8.

Phenyljodoso-dichloracetat.

7,0 g Jodosobenzol wurden in einer konzentrierten Lösung von 8,0 g Dichloressigsäure in Benzol eingetragen. Die Umsetzung fand sofort statt. Das Jodosobenzol ging in Lösung, das Phenyljodoso-dichloracetat kristallisierte neben etwas Wasser aus. Es wurde filtriert, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Zers.P. 112°.

0,03365 g Subst. verbrauchen 4,07 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

$C_{10}H_7O_4Cl_4J$ Mol.Gew.: Ber. 459,8
Gef. 461,2.

Phenyljodoso-trichloracetat.

10 g Jodosobenzol wurden mit 15 g Trichloressigsäure im Mörser 10 Minuten lang verrieben. Es entstand eine zähe Masse, die auf Ton getrocknet wurde. Die trockne Substanz wurde in Benzol aufgelöst und mit einer Spur Aether versetzt. Dabei kristallisierte ein Salz aus, das ein

Molekulargewicht von 485,7 (ber. 528,7) hatte, also eine Verunreinigung von 8% aufwies. Nach nochmaligem Auflösen in Benzol und Fällen mit Aether ergab die Mol.-Gewichtsbestimmung den Wert von 391,6, was auf ein basisches Salz (383,4) hinwies.

5 g Jodosobenzol wurden mit einer gesättigten Lösung von 8 g Trichloressigsäure in Benzol geschüttelt. Ein Teil des Jodosobenzols ging in Lösung, es wurde filtriert und das Filtrat mit einer Spur Aether versetzt. Eine voluminöse Masse schied sich aus, die nach dem Trocknen ein Mol.-Gewicht von 427,6 ergab.

Phenyljodoso-trichloracetat liess sich also nicht rein darstellen.

Um aber trotzdem eine Messung mit Isohydrobenzoin machen zu können, wurde folgendermassen verfahren:

1,1 g Jodosobenzol wurden mit 1,35 g Trichloressigsäure im Mörser 5 Minuten lang verrieben, dann 10 ccm Benzol hinzugefügt, schnell filtriert und das Filtrat auf 1/40-molare Lösung, was durch Titration leicht zu ermitteln war, mit Benzol verdünnt. Mit dieser Lösung wurde dann die kinetische Messung auf Seite 39 ausgeführt.

Oxydationen des Cyclopentadiens.

Phenyljodosoacetat und Cyclopentadien.

26 g frisch destilliertes Cyclopentadien wurden im Laufe von 3 Stunden aus einem Tropftrichter, der sich in einer Kältemischung befand, zu einem turbinierten Gemisch von 100 g Phenyljodosoacetat in 100 ccm Eisessig zutropfen gelassen. Die Reaktion trat schon bei Zimmertemperatur ein. Die Temperatur stieg langsam an und wurde um 30° gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehen gelassen.

Aufarbeitung des Reaktionsgemisches:

1. Destillation:

Fraktion I: K.P. — bis 57°/50 mm
K.P. — bis 40°/13 mm
Fraktion II: K.P. — 41° bis 110°/13 mm
bei 100° starke Braunfärbung
Fraktion III: K.P. — 111° bis 120°/13 mm
Fraktion IV: K.P. — 121° bis 125°/13 mm

Im Kolben verblieb eine braune zähe, feste Masse. Verharzung! Fraktion IV lieferte ein dunkelgelbes Oel, welches sauer-karamelartig roch und wahrscheinlich von einer Zersetzung herrührte.

Nochmalige Destillation der einzelnen Fraktionen:

Fraktion I: K.P. — 118°/760 mm, erwies sich als Eisessig, verunreinigt mit Cyclopentadien

Fraktion II: K.P. — 74° bis 76°/13 mm, erwies sich als Jodbenzol

Der Kolbenrückstand wurde mit Fraktion III vereinigt.

Fraktion III: K.P. — 109 bis 115°/12 mm 12,8 g
K.P. — 116 bis 118°/12 mm 19,75 g

Die Destillations-Rückstände wurden mit absolut-äthylalkoholischer Kalilauge ausgelaugt. Glykolsaures Kalium konnte in keinem Fall gefunden werden.

Verseifung des Diacetates des Cyclopentendiols:

12,8 g und 19,75 g des so gewonnenen Diacetates (Fraktion III) wurden mit 1/n-Natronlauge auf der Schüttelmaschine kalt verseift. Nach Neutralisation der überschüssigen Natronlauge mit 1/n-Salzsäure wurde das Verseifungsprodukt mit Chloroform kontinuierlich $1^1/_2$ Tag lang extrahiert, aufgearbeitet und destilliert.

K.P. 120—131°/12 mm. Ausbeute 8,5 g.

8,5 g des so erhaltenen Cyclopentendiols wurden in 80 ccm Alkohol bei Gegenwart von 0,3 g Pt-Moor und

0,4 g Platinchlorwasserstoffsäure in der Kälte hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war innerhalb von $2^1/_2$ Stunden beendet und betrug 2800 ccm, berechnet 2060 ccm. Der Mehrverbrauch war teilweise bedingt durch die Reduktion der Platinchlorwasserstoffsäure. Die gebildete Salzsäure wurde durch äthylalkoholische Kalilauge neutralisiert. Es trat dabei starke Braunfärbung auf. Das Reaktionsprodukt wurde aufgearbeitet und destilliert.

K.P. — 118—123°/13 mm. Ausbeute gleich 4,1 g. Der Kolbenrückstand zeigte starke Verharzung.

p-Nitrobenzoljodosoacetat und Cyclopentadien.

15 g Cyclopentadien (frisch destilliert, Kältemischung) wurden im Laufe einer halben Stunde zu einer turbinierten Suspension von 73,4 g ($^1/_5$ Mol.) p-Nitrobenzoljodosoacetat in 75 ccm Eisessig gegeben. Die Temperatur stieg langsam von 15° auf 30°. Durch Kühlung wurde dann die Temperatur auf 30° gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde stehen gelassen, bis kein Oxydationsmittel mehr nachzuweisen war. Dies war nach zwei Tagen der Fall. p-Nitrojodbenzol, welches abfiltriert wurde, war fast quantitativ ausgefallen, 48,6 g statt 49,8 g.

Aufarbeitung des Reaktionsgemisches:

Vom Reaktionsgemisch, welches schwach grünlich gefärbt war, wurde zuerst bei ungefähr 50 mm Druck, dann unter allmählicher Druckverminderung bis 12 mm, der Eisessig abdestilliert. Im Destillat befand sich auch noch das überschüssige Cyclopentadien. Danach Hochvakuumdestillation. K.P. 60—70°/0,5 mm (schwach hellgrünes Oel). Ausbeute 27,2 g = 74%.

Kolbenrückstand braune, zähe Masse. Es erwies sich als Polymerisationsprodukt und p-Nitrojodbenzol, welches durch Sublimation im Vakuum daraus isoliert werden konnte.

Verseifung des Diacetates:

27,2 g des so erhaltenen Produktes wurden mit 200 ccm 2/n-Kalilauge verseift. Die zuerst am Boden befindliche Substanz ging innerhalb 5 Minuten unter starker Wärmeentwicklung und Braunfärbung in Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehen gelassen. Die überschüssige Kalilauge wurde mit Salzsäure neutralisiert und das Verseifungsprodukt mit Chloroform kontinuierlich $2^1/_2$ Tage extrahiert. Es wurde aufgearbeitet und im Hochvakuum destilliert.

Dest. I. K.P. — 80—90°/0,5 mm, 5,7 g farbloses Oel. Eine nachträgliche 14tägige Extraktion lieferte noch 5,2 g Diol vom K.P. 90—102°/0,5 mm Druck (Dest. II).

Gesamtausbeute an Diol = 10,9 g = 72,7%.

Hydrierung des ungesättigten Diols:

5,7 g des Cyclopentendiols (Dest. I) wurden in 50 ccm 99% Alkohol gelöst und mit 0,15 g Pt-Moor versetzt und hydriert.

Pt-Moor wurde nach den Angaben von *Loew*[23]) und der Abänderung von *Willstätter*[24]) dargestellt.

Die Wasserstoffaufnahme war erst nach 19 Stunden mit 1810 ccm beendet, berechnet 1420 ccm. Das Reaktionsgemisch wurde aufgearbeitet und im Hochvakuum destilliert.

Dest. I.: K.P. 71—76°/0,5 mm. Viskoses Oel, welches teilweise erstarrte.
Ausbeute 5,1 g = 87,8%.

Ebenso wurden die 5,2 g des Cyclopentendiols des Dest. II in 50 ccm 99% Alkohol gelöst, mit 0,15 g Pt-Moor versetzt und hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war nach 7 Stunden mit 1750 ccm, berechnet 1250 ccm, beendet. Das Reaktionsgemisch wurde aufgearbeitet und im Hochvakuum destilliert.

23) B. 23, 289.
24) B. 41, 1475.

Dest. II: K.P. 82—87°/0,5 mm. Destillat wurde schon im Ansatzrohr fest.
Ausbeute 3,9 g = 73,6%.

1,3-Dimethylbenzol-4-jodosoacetat und Cyclopentadien.

Zu 70 g ($^1/_5$ Mol.) des Oxydationsmittels, welches in 75 ccm Eisessig suspendiert war, wurden im Laufe von 25 Minuten 15 g frisch destilliertes Cyclopentadien aus einem Tropftrichter, der durch Eis-Kochsalzmischung gekühlt war, eintropfen gelassen. Die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg von 18° auf 30°. Dann wurde die Temperatur durch Kühlung um 30° gehalten. Nach 5 Stunden wurden nochmals 2,0 g Cyclopentadien zugesetzt, dann über Nacht stehen gelassen. Am anderen Morgen liess sich kein Oxydationsmittel mehr nachweisen.

Aufarbeitung des Reaktionsgemisches:

Der Eisessig wurde im Vakuum abgedampft, zuerst bei 50 mm Druck, dann allmähliche Druckverminderung bis 12 mm. Danach Hochvakuumdestillation.

K.P. 68—82°/0,5 mm (bestand aus Jodxylol und Cyclopentendiacetat).

Kolbenrückstand 5,2 g Verharzungsprodukte.

Das Destillat wurde mit 25 g Kaliumhydroxyd in 250 ccm Wasser in der Kälte verseift. Geringe Erwärmung trat ein. Ueber Nacht wurde auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die überschüssige Kalilauge wurde mit Salzsäure neutralisiert. Jodxylol wurde daraufhin abgetrennt und das Verseifungsprodukt zweimal mit wenig Ligroin K.P. 50—60° ausgeschüttelt. Daraufhin wurde es mit Chlorofom 7 Tage lang kontinuierlich extrahiert, aufgearbeitet und im Hochvakuum destilliert.

K.P. 65—91°/0,5 mm, wobei die Hauptmenge bei 67—68° und 78—91°/0,5 mm überging. Ausbeute 9,2 g.

Eine nachträgliche 14tägige Extraktion lieferte nochmals 1,3 g des ungesättigten Diols.

9,2 g des zuerst erhaltenen Diols wurden in 50 ccm 99% Aethylalkohol gelöst, mit 0,3 g Pt-Moor versetzt und in der Kälte hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war nach 11 Stunden beendet. Sie betrug 2750 ccm, berechnet 2200 ccm. Das Reaktionsprodukt wurde aufgearbeitet und destilliert. K.P. 67—84°/0,5 mm. Ausbeute 7,3 g = 78%.

Kinetik der Diole in Eisessig bei 20°.

Die so erhaltenen Cyclopentandiole wurden mit Bleitetracetat gespalten. Die Messungen bis zu 5 Minuten wurden in den früher von *Criegee*[25]) beschriebenen Dreischenkelrohren vorgenommen. Bei längerer Reaktionsdauer wurden die Reaktionsteilnehmer zusammengegossen und in Zeitabständen eine bestimmte Menge abpipettiert und titriert. Als Stopplösung diente eine Auflösung von 500 g kristallisiertem Natriumacetat und 20 g Kaliumjodid in 1000 ccm Wasser.

Cyclopentandiol (mit Phenyljodosoacetat dargestellt) und Bleitetracetat, je 1/20 molare Lösung:

Min.	ccm	Min.	ccm
0	1,000	3	0,614
0,066	0,71	6	0,576
0,25	0,703	16	0,525
0,5	0,692	33	0,508
1	0,672	180	0,51

Cyclopentandiol (mit p-Nitrobenzoljodosoacetat dargestellt) und Bleitetracetat, je 1/20 molare Lösung:

Destillat I K.P. 71—76°

Min.	ccm	Min.	ccm
0	1,000		
0,5	0,718	10	0,554
0,75	0,718	15	0,537
1	0,702	30,5	0,527
5	0,596	90	0,528
7	0,576	1440	0,527

25) A. 495, 219 (1932).

Destillat II K.P. 84—86°

Min.	ccm	Min.	ccm
0	1,000	6	0,701
0,25	0,96	11	0,666
0,5	0,938	21	0,631
1	0,89	100	0,631
3	0,847	146	0,632

Cyclopentandiol (mit 1,3-Dimethylbenzoljodosoacetat dargestellt) und Bleitetracetat, je 1/20 molare Lösung:

Min.	ccm	Min.	ccm
0	1,000	16	0,491
0,023	0,624	30	0,473
0,046	0,622	60	0,454
0,25	0,616	218	0,392
0,5	0,598	235	0,39
1	0,595	926	0,241
3	0,554	2450	0,09
10	0,516		

Bei einer nachträglichen Hydrierung von 6,3 g dieses Diols wurden noch 680 ccm Wasserstoff in 80 Minuten aufgenommen. Das Reaktionsgemisch wurde aufgearbeitet und im Hochvakuum destilliert. K.P. 75—100°. Ausbeute 5,5 g.

Danach ergab die „kinetische Analyse" mit Bleitetracetat:

Min.	ccm	Min.	ccm
0	1,000	1	0,627
0,058	0,682	10	0,451
0,066	0,676	16	0,402
0,25	0,657	28	0,402
0,5	0,639	150	0,402

Zum Vergleich wurde trans-Cyclopentandiol mit Bleitetracetat gemessen, je 1/20 mol. Lösung:

Min.	ccm	Min.	ccm
0	1,000		
0,25	0,893	5	0,416
0,5	0,838	11	0,268
1	0,740	20	0,194
2	0,622	40	0,158
3	0,523	70	0,149

Da die Diole, die mit Phenyljodosoacetat und p-Nitrobenzoljodosoacetat hergestellt waren, nur mit 49% bezw. 43% mit Bleitetracteat reagierten und die Verbrennung die prozentuale Zusammensetzung der Cyclopentandiole andeutete, musste sich noch ein isomeres Diol bei den Reaktionsprodukten befinden. Auch das Diol, welches mit 1,3-Dimethylbenzoljodosoacetat dargestellt worden war, bestand auch nur aus 53% 1,2-Diol. Es folgte aber bei der Behandlung dieses Diols mit Bleitetracetat eine langsame Weiteroxydation, deren Ursache der noch ungesättigte Charakter des Diolgemisches war; denn bei einer nachträglichen Hydrierung wurde noch Wasserstoff aufgenommen und die kinetische Analyse ergab jetzt 60% 1,2 Diol.

Isolierung des isomeren Diols:

11,3 g Cyclopentandiol, mit Phenyljodosoacetat und p-Nitrobenzoljodosoacetat hergestellt, wurden in 50 ccm Eisessig gelöst. Das dabei befindliche 1,2-Cyclopentandiol wurde mit der eben nötigen Menge (welche aus einem Vorversuch ermittelt wurde) Bleitetracetat gespalten und der entstehende Glutar-dialdehyd wurde mit der berechneten Menge 22,5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefällt. Nach einer halben Stunde wurde das Reaktionsprodukt in 150 ccm Wasser gegossen, filtriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Filtrat wurde mit Natriumbikarbonat neutralisiert, vom ausgeschiedenen Bleikarbonat abfiltriert und dann einer 5tägigen kontinuierlichen Extraktion mit Chloroform unterworfen.

Aufarbeitung des Extraktes: Das Chloroform wurde an der Widmerspirale abdestilliert und der Rückstand der Hochvakuumdestillation unterworfen.

K.P. 85—93°/1 mm. Ausbeute 1,6 g eines viskosen Oels, welches teilweise erstarrte.

0,05675 g Subst. 0,1231 g CO_2; 0,0491 g H_2O.

$C_5H_{10}O_2$ Ber. C 58,8; H 9,87

Gef. C 59,16; H 9,68.

0,5 g des so erhaltenen Diols wurden mit 20 ccm konz. Salpetersäure in der Kälte versetzt, dann noch eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit kristallisierte ein Stoff aus, der sich als Bernsteinsäure erwies. Mischungsschmelzpunkt mit synthetisch dargestellter Bernsteinsäure gab keine, mit wasserfreier Oxalsäure gab starke Depression.

Aus 0,5 g des isolierten Diols wurden mit der berechneten Menge Phenyl-isocyanat durch Erwärmen im Wasserbad das Phenyl-urethan dargestellt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Toluol liessen sich daraus zwei Produkte mit dem Schmelzpunkt 173° und ca. 143° isolieren.

0,0275 g Subst. vom Schm.P. 173° 0,06744 g CO_2; 0,01466 g H_2O.

$C_{19}H_{20}O_4N_2$ Ber. C 67,02; H 5,92.
Gef. C 66,88; H 5,96.

0,02423 g Subst. vom Schm.P. 143° 0,0598 g CO_2; 0,01434 g H_2O.

$C_{19}H_{20}O_4N_2$ Ber. C 67,02; H 5,92.
Gef. C 67,3; H 6,15.

m-Toluoljodosoacetat und Anethol.

6,8 g m-Toluoljodosoacetat wurden allmählich in einer Lösung von 3,0 g Anethol in 10 ccm Eisessig eingetragen. Schwache Erwärmung trat ein. Ohne das Anlagerungsprodukt zu isolieren, wurde das Gemisch (in dem die letzten Anteile Oxydationsmittel mit einem kleinen Ueberschuss von Anethol zerstört wurden) sehr langsam, um eine starke Erwärmung zu vermeiden, mit einem Ueberschuss von Natronlauge verseift. Vom abgeschiedenen m-Jodtoluol wurde abgetrennt und die wässrige Lösung 2 Tage lang mit Chloroform kontinuierlich extrahiert. Vom Extrakt wurde das Lösungsmittel abgedampft, dann den Rückstand in 10 ccm Eisessig gelöst und mit Phenyljodosobenzol ge-

spalten. Der sich hierbei bildende Anisaldehyd wurde mit Phenylhydrazin gefällt. Das ausgeschiedene Phenylhydrazon des Anisaldehyds hatte einen Schm. P. von 122° (unkorr.).

Kinetik in Eisessiglösung.

Der angewandte Eisessig wurde einen Tag mit überschüssiger Chromsäure gekocht, dann von der Chromsäure abdestilliert und nochmals mittels Widmerspirale fraktioniert. Verwendet wurde die Fraktion vom Schm. P. 15,6—15,7°, die danach einen Wassergehalt von ungefähr 0,5% besass.

Der Reaktionsablauf mit den verschiedenen Jodosoacetaten lässt sich durch jodometrische Titration des jeweils noch vorhandenen Oxydationsmittels leicht verfolgen. Die Messungen wurden bei 20° im Thermostaten vorgenommen. Die Temperatur des Thermostaten war auf $\pm$ 0,1° konstant.

Die Messungen wurden so ausgeführt, dass die Reaktionsteilnehmer in äquimolekularen Mengen zusammengegeben wurden, davon in Zeitabständen eine bestimmte Menge abpipettiert und titriert. Als Stopplösung diente bei den Jodosoacetaten in Eisessig eine 2% Kaliumjodidlösung in Wasser. Das ausgeschiedene Jod wurde unter Verwendung von Stärke als Indikator mit n/10 Natriumthiosulfatlösung mittels Halbmikrobüretten titriert. Wenn die Halbwertszeit der Reaktion unter 15 Minuten lag, wurden die Messungen in den Dreischenkelrohren[25]) ausgeführt und die Zeiten mit der Stoppuhr gemessen. In den Tabellen sind unter a die Anfangskonzentrationen beider Reaktionsteilnehmer in der Reaktionslösung angegeben, ausgedrückt in Mol./Liter. Das Fortschreiten der Reaktion ist durch die Anzahl ccm verbrauchten Thiosulfats dargestellt. Die Konstanten sind nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen errechnet, wobei die Zeit in Minuten eingesetzt ist. Eingeklammerte Werte sind beim Mittelnehmen nicht berücksichtigt.

Anethol und Jodosoacetate.

Je 5 ccm der n/10 molaren Lösung von Anethol und den verschiedenen Oxydationsmitteln wurden zusammengegeben, davon in den angegebenen Zeitabständen je 1 ccm abpipettiert und das überschüssige Oxydationsmittel zurücktitriert.

1,3-Dimethylbenzol-4-Jodosoacetat und Anethol.

a = 0,0500

Min.	ccm	k	Min.	ccm	k
0	1,000	—	25	0,508	0,775
5	0,783	1,115	31	0,463	0,751
9	0,716	0,885	37,5	0,423	0,725
14,5	0,61	0,881	47	0,372	0,718
20	0,544	0,838	52	0,358	0,690

p-Toluoljodosoacetat und Anethol.

a = 0,0500

Min.	ccm	k	Min.	ccm	k
0	1,000	—	0	1,000	—
5	0,732	1,45	5	0,753	1,32
11	0,626	1,08	11	0,635	1,04
16	0,54	1,06	17	0,533	1,03
22	0,484	0,97	23	0,468	0,99
28	0,428	0,95	29	0,413	0,99
33	0,383	0,98	34	0,382	0,95
40	0,351	0,92	40	0,337	0,98
51	0,306	0,89	50	0,298	0,94
65	0,262	0,87	65	0,24	0,96

m-Toluoljodosoacetat und Anethol.

a = 0,0500

Min.	ccm	k	Min.	ccm	k
0	1,000	—	0	1,000	—
5	0,803	0,93	5	0,811	0,97
10	0,713	0,76	10	0,718	0,78
15	0,635	0,72	18	0,595	0,76
20	0,579	0,72	25	0,542	0,68
27	0,513	0,71	32	0,47	0,71
35	0,448	0,70	40	0,428	0,67
45	0,402	0,66	50	0,385	0,64
57	0,349	0,66	64	0,335	0,62
70	0,307	0,65			

o-Toluoljodosoacetat und Anethol.

a = 0,0500

Min.	ccm	k	Min.	ccm	k
0	1,000	—	42	0,497	0,48
5	0,829	0,82	55	0,441	0,46
15,5	0,686	0,59	70	0,397	0,44
21	0,637	0,55	90	0,336	0,44
30	0,572	0,50			

Phenyljodosoacetat und Anethol.

a = 0,0500

Min.	ccm	k	Min.	ccm	k
0	1,000	—	0	1,000	—
5	0,868	0,61	6	0,821	0,73
10	0,788	0,54	15	0,730	0,50
25	0,633	0,47	25	0,637	0,46
35	0,564	0,44	35	0,557	0,46
45	0,51	0,43	45	0,509	0,43
60	0.447	0,41	52	0,476	0,42
75	0,399	0,40	60	0,445	0,42
90	0,358	0,40	70	0,406	0,42
			80	0,379	0,41

Chloräthylen-jodosoacetat und Anethol.

a = 0,0500

Min.	ccm	k	Min.	ccm	k
0	1,000	—	141	0,536	0,123
16	0,855	0,214	190	0,462	0,122
35	0,784	0,157	260	0,393	0,119
65	0,695	0,136	335	0,346	0,113
100	0,605	0,131			

m-Nitrobenzol-jodosoacetat und Anethol.

a = 0,0500

Min.	ccm	k	Min.	ccm	k
0	1,000	—	0	1,000	—
15	0,890	0,165	20	0,801	0,250
30	0,807	0,158	50	0,707	0,167
60	0,685	0,152	80	0,648	0,136
90	0,625	0,134	110	0,588	0,127
120	0,560	0,133	150	0,519	0,124
150	0,524	0,121	195	0,465	0,119
180	0,482	0,120	245	0,420	0,113
240	0,429	0,111	335	0,356	0,108

p-Phenylsulfon-phenyljodosoacetat und Anethol.

a = 0,0500

Min.	ccm	k	Min.	ccm	k
0	1,000	—	150	0,532	0,117
10	0,881	0,272	195	0,465	0,119
30	0,787	0,181	325	0,381	0,100
60	0,699	0,144	431	0,346	0.088
100	0,612	0,127			

p-Nitrobenzol-jodosoacetat und Anethol.

a = 0,0500

Min.	ccm	k	Min.	ccm	k
0	1,000	—	0	1,000	—
20	0,894	0,118	35	0,844	0,105
60	0,808	0,079	80	0,735	0,091
120	0,692	0,074	140	0,630	0,084
245	0,556	0,067	203	0,548	0,081
340	0,481	0,064	268	0,485	0,079
425	0,437	0,061	345	0,438	0,074
440	0,434	0,060	424	0,392	0,073
560	0,381	0,058	503	0,360	0,071
735	0,348	0,052			

Glykolspaltung in Eisessiglösung.

Isohydrobenzoin und Jodosoacetate.

1,3-Dimethylbenzol-4-jodosoacetat und Isohydrobenzoin.

a = 0,0500

Min.	ccm	k
0	1,000	—
10	0,933	(0,146)
40	0,793	0,131
75	0,673	0,130
100	0,598	0,134
133	0,527	0,131
165	0,477	0,133
220	0,411	0,131

k_{20}: 0,132

o-Toluoljodoso-acetat und Isohydrobenzoin.

a = 0,0500

Min.	ccm	k
0	1,000	—
5	0,96	(0,158)
20	0,846	0,179
45	0,716	0,176
81	0,593	0,169
121	0,492	0,171
160	0,427	0,167
220	0,349	0,169
286	0,288	0,173

k_{20}: 0,172

p-Toluoljodosoacetat und Isohydrobenzoin.

a = 0,0500

Min.	ccm	k	Min.	ccm	k
0	1,000	—	0	1,000	—
11	0,891	0,224	15	0,847	(0,242)
34	0,728	0,220	34	0,729	0,220
60	0,595	0,228	40	0,648	0,231
90	0,496	0,226	68	0,563	0,227
113,5	0,443	0,222	81	0,517	0,231
127	0,415	0,221	97	0,476	0,227
150	0,381	0,217	119	0,428	0,225
182	0,340	0,213	150	0,381	0,217
210	0,306	0,216			
		k_{20} : 0,222			k_{20} : 0,226

Mittel: k_{20} : 0,224

m-Toluoljodosoacetat und Isohydrobenzoin.

a = 0,0500

Min.	ccm	k	Min.	ccm	k
0	1,000	—	0	1,000	—
10	0,879	(0,278)	15	0,842	0,246
25	0,764	0,247	30	0,739	0,234
43	0,653	0,248	45	0,647	0,241
60	0,576	0,245	60	0,580	0,241
80	0,414	0,236	76	0,530	0,233
101	0,458	0,234	92	0,482	0,234
125	0,405	0,234	110	0,445	0,228
158	0,359	0,225	135	0,390	0,232
		k_{20} : 0,238			k_{20} : 0,236

Mittel: k_{20} : 0,237

Phenyljodosoacetat und Isohydrobenzoin.

a = 0,0500

Min.	ccm	k	Min.	ccm	k
0	1,000	—	0	1,000	—
5	0,959	(0,348)	12	0,845	(0,303)
15	0,825	0,281	25	0,740	0,281
39	0,682	0,283	40,5	0,635	0,283
50,5	0,587	0,278	64	0,524	0,284
80	0,476	0,275	80	0,472	0,280
110	0,391	0,282	100	0,417	0,281
146	0,325	0,284	123,5	0,373	0,272
		k_{20} : 0,280	150	0,338	0,274
			180	0,302	(0,257)
					k_{20} : 0,279

Mittel: k_{20} : 0,280

Chloräthylen-jodosoacetat und Isohydrobenzoin.

a = 0,100 (Dreischenkelrohr)

Min.	ccm	k
0	2,000	—
4	1,49	1,72
5	1,39	1,756
6	1,308	1,764
8	1,189	1,702
11	1,027	1,72
12	0,980	1,734
13	0,945	1,714
15	0,876	1,71
17	0,819	1,70
20	0,738	1,75

k_{20} : 1,73

p-Nitrobenzol-jodosoacetat und Isohydrobenzoin

a=0,100 (Dreischenkelrohr)

Min.	ccm	k
0	2,000	—
1	1,78	2,52
5	1,226	2,51
7	1,071	2,48
8	0,999	2,52
9	0,935	2,54
10	0,893	2,49
11	0,836	2,53
13	0,763	2,48

k_{20} : 2,51

m-Nitrobenzol-jodosoacetat und Isohydrobenzoin.

a=0,100 (Dreischenkelrohr)

Min.	ccm	k
0	2,000	–
2	1,557	(2,86)
3	1,449	2,56
5	1,222	2,54
6	1,127	2,58
7	1,056	2,56
8	0,985	2,57
9	0,925	2,58
10	0,880	2,56
12	0,786	2,57
15	0,687	2,56
20	0,556	2,60

k_{20} : 2,57

Kinetik in indifferenten Lösungsmitteln.

Lösungsmittel: Benzol.

Als Stopplösung diente bei diesen Messungen eine Auflösung von 2 g Natriumjodid in 100 ccm Methanol, dem 5 ccm Eisessig zugefügt waren. Zum Stoppen der Reaktion wurden jedesmal 5 ccm gebraucht.

Phenyljodosoacetat und Isohydrobenzoin.

a = 0,0250

Min.	ccm	k
0	0,500	—
6,25	0,422	2,4
12	0,390	2,4
18	0,360	1,7
26	0,316	1,8
35	0,280	1,8
43,75	0,242	1,9
53,75	0,215	2,0
62,25	0,188	2,1
75,5	0,156	2,3
		k_{20} : 2,0

Min.	ccm	k
0	0,500	—
8	0,411	2,1
15	0,368	1,9
22,5	0,333	1,8
30	0,297	1,8
39,5	0,263	1,8
49,25	0,232	2,0
61,5	0,196	2,0
72	0,168	2,2
		k_{20} : 1,95

Mittel: k_{20} : 2,0

Phenyljodoso-monochloracetat und Isohydrobenzoin.

a = 0,0250
(Dreischenkelrohr)

Min.	ccm	k
0	0,500	—
5	0,335	7,9
6	0,309	8,2
7	0,271	9,7
8	0,255	9,6
9	0,238	9,7
10	0,223	9,9
11	0,203	10,6
		k_{20} : 9,4

Phenyljodoso-dichloracetat und Isohydrobenzoin.

a=0,025 (Dreischenkelrohr)

Min.	ccm	k
0	0,500	—
4	0,359	(7,84)
5	0,316	9,3
6	0,283	10,2
7	0,266	10,1
8	0,251	10,0
9	0,231	10,4
10	0,220	10,2
12	0,192	10,7
15	0,158	11,4
18	0,144	11,0
7	0,268	9,9
8	0,246	10,3
10	0,217	10,4
		k_{20} : 10,6

Phenyljodoso-trichloracetat und Isohydrobenzoin.

(s. S. 24)

a = 0,0250

Min.	ccm	k
0	0,500	—
3	0,358	(10,6)
5	0,314	9,5
8	0,266	8,8
9	0,253	8,7
10	0,241	8,6

Min.	ccm	k
12	0,221	8,4
15	0,203	7,8
20	0,172	7,6
30	0,127	7,8
35	0,119	7,3
		k_{20} : 8,3

Phenyljodosoacetat und trans-Diphenyl-acenaphtendiol in Eisessiglösung.
a = 0,0500

Min.	ccm	k
0	1,000	—
13	0,719	1,21
20	0,626	1,20
28	0,544	1,20
34	0,493	1,21
40	0,453	1,21
47	0,416	1,20
55	0,376	1,21
65	0,336	1,22
80	0,291	1,21

k_{20} : 1,21

Phenyljodosoacetat und cis-Diphenyl-acenaphthendiol in Eisessiglösung.
a = 0,0500 (Dreischenkelrohr)

Min.	ccm	k
0	1,000	—
0,073	0,835	109
0,173	0,695	103
0,25	0,624	97
0,366	0,496	111
0,416	0,453	118
0,50	0,407	116
0,583	0,374	115
0,643	0,337	122
0,75	0,306	121
1	0,246	123

k_{20} : 115

Kinetik der Oxalsäure in Eisessiglösung.

1,3-Dimethylbenzol-4-jodosoacetat u. Oxalsäure.
a = 0,100 (Dreischenkelrohr)

Min.	ccm	k
0	2,000	—
0,5	1,47	(14,35)
0,75	1,27	15,4
1	1,15	14,72
1,5	0,936	15,16
1.75	0,844	15,65
2	0,792	15,25
2,5	0,687	15,26

k_{20} : 15,2

Phenyljodosoacetat und Oxalsäure.
a = 0,100 (Dreischenkelrohr)

Min.	ccm	k
0	2,000	—
1	1,472	(7,25)
2	1,159	7,30
2,5	1,045	7,33
3	0,96	7,34
3,5	0,873	7,39
4	0,814	7,31
5	0,705	7,36
6	0,625	7,35

k_{20} : 7,34

p-Nitrobenzol-jodosoacetat und Oxalsäure.
a = 0,100 (Dreischenkelrohr)

Min.	ccm	k	Min.	ccm	k
0	2,000	—	9	0,944	2,47
5	1,24	2,43	10	0,896	2,46
7	1,075	2,45	12	0,809	2,44
8	1,003	2,46	13	0,767	2,47

k_{20} : 2,45

Oxalsäurespaltung in indifferenten Lösungsmitteln.

Lösungsmittel: Dioxan.

Phenyljodosoacetat und Oxalsäure.

Der Titer des Oxydationsmittels in Dioxan veränderte sich stark, sodass eine einwandfreie Messung nicht möglich war. Beim Zusammengiessen der Reaktionsteilnehmer trat eine Fällung auf, die auf Zusatz der Stopplösung — Kaliumjodid in Wasser — wieder verschwand.

a = 0,0250 (Dreischenkelrohr)

Min.	ccm	k	Min.	ccm	k
0	0,500	—	7	0,611	3,62
13	0,418	4,25	5	0,683	3,70
11	0,445	4,55	10	0,521	3,69
8	0,517	4,69	20	0,458	2,28

Phenyljodoso-monochloracetat und Oxalsäure.

a = 0,0250

Min.	ccm	k
0	0,500	—
9	0,368	3,21
14	0,325	3,1
22	0,27	3,11
26,5	0,250	3,02
31	0,229	3,06
36,5	0,211	3,01
41	0,193	3,13
48	0,176	3,07

k_{20} : 3,1

Glykolspaltung mit Phenyljodidchlorid, Jodosobenzol und Phenyljodosoacetat.

2,05 g Hydrobenzoin in 20 ccm Eisessig wurden mit 3 g Phenyljodidchlorid in 60 ccm Eisessig zusammengegeben, dann noch 1,8 g Natriumacetat hinzugefügt. Das Reaktionsprodukt wurde mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Eine schwache Rotfärbung mach e sich bemerkbar. Benzaldehyd war nicht nachzuweisen.

0,94 g Hydrobenzoin wurde mit 1,15 g Jodosobenzol in 80 ccm Benzol auf der Maschine 3 Stunden lang geschüttelt. Das Jodosobenzol wurde allmählich verbraucht. Ein deutlicher Geruch nach Benzaldehyd machte sich bemerkbar. Der gebildete Benzaldehyd wurde mit einer wässrigen 40 %Bisulfitlauge abgefangen.

Ausbeute an Sulfitverbindung 1,54 g = 78%.

1,88 g Hydrobenzoin wurden mit 3,22 g Phenyljodosoacetat in 50% Essigsäure zusammengegeben. Der entstandene Benzaldehyd wurde mit Phenylhydrazin gefällt.

Ausbeute an Hydrazon 2,06 g = 62%.

Lebenslauf.

Am 7. Oktober 1908 wurde ich, *Hans Beucker*, zu Lüdenscheid-Westfalen als Sohn des 1923 verstorbenen Rudolf Beucker und seiner Ehefrau Margarete geb. Schröder geboren. Ich bin evang. Konfession, habe die deutsche Reichsangehörigkeit und bin arischer Abstammung.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule zu Lüdenscheid trat ich Ostern 1919 in die Oberrealschule zu Lüdenscheid ein, und blieb hier bis Ostern 1928. Nach einjährigem Besuch des Pädagogiums Dr. Halbach in Düsseldorf bestand ich Ostern 1929 vor der Preussischen Prüfungskommission in Koblenz das Abitur. Vom S. S. 1929 bis jetzt widmete ich mich dem Studium der Chemie in Göttingen, München, Würzburg und Marburg. In Würzburg legte ich am 10. Juni 1932 das erste und am 4. Juni 1934 das zweite Verbandsexamen ab (Verbandszeugnis Nr. 22686).

Vom Juli 1934 bis Juni 1936 war ich mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit im chemischen Institut der Universität Marburg-L. beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren: *Criegee, Dimroth, Ebert, Emmert, Fajans, Franck, Gerlach, Goldschmidt, Harms, Heide, Hergiotz, G. Jander, W. Jander, Manegold, Meerwein, Pohl, Prandtl, Reiff, Schwab, Skraup, Strecker, Thiel, Thiessen, Wagner, Wedekind, Wieland, Windaus, Zimmermann.*

Ihnen allen sage ich meinen herzlichsten Dank; insbesondere meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. *R. Criegee*, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich für seine stete Anteilnahme und für sein mir jederzeit erwiesenes Wohlwollen zu aufrichtigem Dank verpflichtet.